

УДК 544.2;544.032

## Влияние строения темплата и условий синтеза на структурно-сорбционные и кислотные свойства титаносиликатных цеолитов типа MTW с иерархической пористостью

М. Н. Курмач<sup>1</sup>, П. С. Яремов<sup>1</sup>, В. В. Цырина<sup>1</sup>, Н. А. Скорик<sup>2,3</sup>, А. В. Швец<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: alexshvets@ukr.net

<sup>2</sup> ООО «НаноМедТех»  
ул. Горького, 68, Киев 03150, Украина

<sup>3</sup> Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины  
бульвар Академика Вернадского, 36, Киев 03680, Украина

*Показано, что строение полиаммонийных ПАВ, используемых в качестве структуронаправляющих агентов, и состав реакционной среды определяют тип и морфологию титаносиликатных цеолитов с иерархической пористостью. Полученные цеолитные материалы структурного типа MTW в зависимости от строения темплата имеют различную морфологию наноиголок или частиц, агрегированных в наногубки с внешней поверхностью до 200 м<sup>2</sup>/г и объемом мезопор до 0,4 см<sup>3</sup>/г, и характеризуются наличием 2 типов кислотных центров Льюиса средней силы с общей концентрацией до 30 мкмоль/г.*

**Ключевые слова:** иерархические цеолиты, Gemini-ПАВ, титаносиликаты, наноиголки, наночастицы.

Одной из важнейших задач современного катализа является создание эффективных гетерогенных катализаторов для различных процессов химической технологии. Цеолиты благодаря высокой термической устойчивости, наличию однородных микропор и кислотных центров Бренстеда и Льюиса являются одними из наиболее широко используемых и перспективных гетерогенных катализаторов кислотно-основных процессов [1]. Введение в структуру цеолита элементов четвертой группы (титан, олово, цирконий и др.) не приводит к возникновению дополнительного отрицательного заряда кристаллической решетки и, как следствие, к образованию кислотных центров Бренстеда, однако генерирует кислотные центры Льюиса разной силы. Такие цеолитные материалы могут быть использованы в качестве катализаторов в окислительно-восстановительных процессах, поскольку они способны координировать молекулы реагентов с дальнейшим переносом заряда между ними.

Титаносиликатные цеолиты являются эффективными катализаторами процессов эпоксицирования

[2—6], реакций Байера — Виллигера [7], десульфуризации тиофенов [8], гидроаминирования [9], Меервейна — Понндорфа — Верлея [10] и др. TS-1 (титаносиликатный цеолит структурного типа MFI) благодаря наличию в его составе преимущественно изолированных тетраэдров  $TiO_4^{4-}$  является наиболее эффективным катализатором в процессах эпоксицирования олефинов, кинетический размер которых не превышает 5—6 Å (что близко к диаметру микропор TS-1). Однако при использовании в качестве субстратов более объемных олефинов, например циклогексена или норборнена [3], их конверсия в таких процессах резко снижается.

Диффузионные ограничения, обусловленные размером пор цеолита, являются основной причиной низкой степени превращения при использовании обычных титаносиликатных цеолитов в процессах эпоксицирования объемных олефинов. Кроме того, блокирование доступа молекул субстратов к реакционным центрам в микропорах обуславливает

протекание реакции исключительно на внешней поверхности цеолитов.

Для устранения ограничений, связанных с недоступностью пор в цеолитах, разработан ряд подходов. Основным методом решения подобных проблем является создание цеолитных материалов с большим размером микропор [11] (экстраширокопористых цеолитов) или специально развитой внешней поверхностью [12].

Увеличения внешней поверхности можно достичь как культивированием мезопор в цеолитном материале [13], так и уменьшением размеров единичного кристалла цеолита до нескольких десятков или сотен нанометров [6, 12, 14—16]. Применение обоих подходов ведет к созданию так называемых иерархических цеолитов, которым присущи как характерная для цеолитов микропористость, так и меж- или внутрикристаллитная мезопористость.

Различные методы создания иерархических титаносиликатных материалов включают: «мягкое» темплатирование с помощью органосиланов [17], «жесткое» темплатирование [16], например углеродными наносферами или углеродными ММС, а также введение протоцеолитных частиц в реакционную смесь [5, 14].

Одним из наиболее перспективных методов получения иерархических цеолитов является прямой синтез таких материалов с использованием так называемых Gemini-ПАВ в качестве структуронаправляющих агентов (СНА) [2, 12], впервые предложенный в 2009 г. [1]. Gemini-ПАВ — это органические соединения, содержащие гидрофильную часть, которая состоит из 2—8 аммонийных групп, соединенных между собой алкильными цепями длиной в 4—6 атомов углерода, а также гидрофобную часть, состоящую из алкильных цепей длиной в 14—22 атомов углерода [1, 2, 4]. Использование нанослоев титаносиликатного цеолита TS-1, полученных данным методом, в сравнении с их микрокристаллическими аналогами способствует увеличению конверсии в процессах эпоксидирования циклооктена, пинена и норборнена [2, 12].

Целью настоящей работы является выяснение влияния различных факторов (тип и структура темплата, состав реакционной среды, наличие в РС F<sup>-</sup>-ионов) на морфологию, адсорбционные и кислотные свойства титаносодержащих цеолитов структурного типа MTW с иерархической пористостью.

Цеолиты структурного типа MTW получены с использованием различных Gemini-ПАВ в качестве структуронаправляющих агентов (СНА) (рис. 1). Для получения СНА1—СНА3 применялась следующая методика [18]: 1 моль 1,6-ди(N,N'-диметиламино)гексана растворяли в смеси ацетонитрил — диоксан

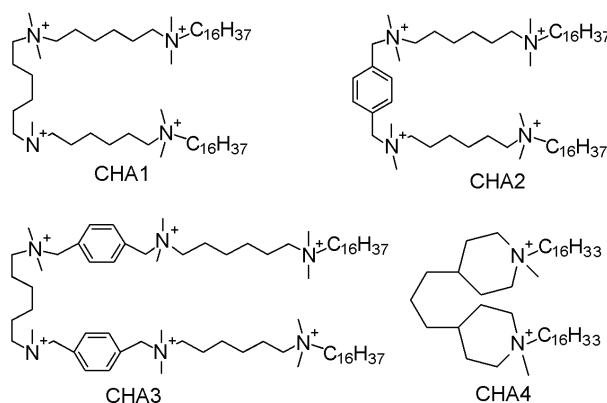


Рис. 1. Органические темплаты (Gemini-ПАВ), используемые для синтеза титаносодержащих цеолитов структурного типа MTW с иерархической пористостью.

(1 : 1) и по каплям приливали к раствору 1 моль октадецилбромиды в 250 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали в течение 1 сут при температуре 80 °С при перемешивании, затем охлаждали, раствор упаривали, осадок отфильтровывали, промывали метил-*трет*-бутиловым эфиром и высушивали. Выход 0,7 моль (70 %). 0,5 ммоль полученного 1-диметилоктадециламино-6-диметиламиногексана смешивали в зависимости от типа СНА с 0,25 моль 1,6-дибромгексана (СНА1), с 0,25 моль (СНА2) или 0,5 моль (СНА3) 1,4-дихлорметилбензола и перемешивали при температуре 60—70 °С в смеси бензол — ацетонитрил (1 : 1) в течение 48 ч. Раствор упаривали, осадок отфильтровывали, промывали метил-*трет*-бутиловым эфиром и высушивали. СНА4 был получен в соответствии с методикой [18].

Синтез титаносодержащих цеолитов структурного типа MTW проводили по следующей методике: рассчитанное количество гидроксида натрия и органического СНА растворяли в 12,5 мл воды. Изопропоксид титана добавляли после 30 мин перемешивания. Затем с интервалом в 30 мин в реакционную смесь вводили тетраэтоксисилан, плавиковую кислоту и дополнительное количество этилового спирта. Состав реакционной смеси 23,7SiO<sub>2</sub> : (0,3—0,6)TiO<sub>2</sub> : (5,6—6,3)Na<sub>2</sub>O : (0,9—1,2)SDA : 1706H<sub>2</sub>O : 96EtOH : (3—12)HF. Реакционную смесь выдерживали в герметичной емкости в течение 12—14 ч при температуре 65 °С и перемешивании, затем помещали в стальной автоклав с герметичным тефлоновым вкладышем, в котором проводили гидротермальную обработку в течение 10—13 сут при 150 °С и постоянном перемешивании со скоростью 60 об/мин. Образующийся после гидротермальной обработки осадок отфильтровывали,

Таблица 1

**Структурно-сорбционные свойства титансодержащих цеолитов структурного типа MTW в зависимости от состава реакционной смеси**

Образец цеолита	Состав PC				Адсорбционные характеристики				
	Si/Ti	Si/Na	EtOH/Si	Si/F	$S_{\text{ВН}}^{\text{I}}$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{БЭТ}}^{\text{I}}$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{Мезо}}^{\text{I}}$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{Микро}}^{\text{I}}$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\Sigma}^{\text{I}}$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
MTW_1_Ti47.1	47	3,9	8	—	180	240	0,17	0,07	0,24
MTW_1_Ti47.1F	47	3,9	4	3,4	160	270	0,41	0,12	0,53
MTW_2_Ti39.1F	39	4,1	4	3,4	185	300	0,33	0,08	0,41
MTW_2_Ti39.2F	39	4,0	4	8	190	265	0,28	0,07	0,35
MTW_2_Ti79.1	79	4,1	4	8	150	210	0,20	0,06	0,26
MTW_3_Ti39.1F	39	4,1	4	4	110	265	0,37	0,08	0,45
MTW_3_Ti79.1F	79	4,2	4	4	100	222	0,21	0,07	0,29
MTW_3_Ti39.2F	39	4,2	8	4	65	220	0,28	0,06	0,34
MTW_3_Ti39.1	39	4,1	8	—	30	75	0,12	0,02	0,14
MTW_4_Ti39.1F	39	3,5	4	3,4	90	170	0,21	0,05	0,26

промывали 2 раза водой, спиртом и высушивали при комнатной температуре в течение суток, прокаливали для удаления темплата 5 ч при температуре 600 °С. Свойства полученных образцов MTW\_X\_TiY.ZF (где X — номер темплата, Y — соотношение Si/Ti в реакционной смеси; Z — номер реакционной смеси; F — образцы, полученные в присутствии плавиковой кислоты) приведены в табл. 1.

Фазовый состав полученных материалов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра «D8 ADVANCE» («Bruker») с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением в диапазоне углов  $2\theta = 3^\circ\text{—}45^\circ$  с шагом  $2\theta = 0,03^\circ$ . Растровые электронные микрофотографии (РЭМ) регистрировали на микроскопе «Mira3» («Tescan»), оснащенный приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Oxford X-max 80 mm<sup>2</sup>, при ускоряющем напряжении 5—20 кВ. Адсорбционные свойства материалов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К, используя анализатор пористых материалов «Sorptomatic-1990». Внешнюю поверхность образцов рассчитывали методами t-plot и  $\alpha_s$ , удельную поверхность — из уравнения БЭТ, диаметр микропор определяли по методу Satio — Foley, диаметр мезопор определяли по методу ВЖН. Спектры диффузного отражения в УФ- и видимой области регистрировали с использованием спектрометра «Specord M40» в диапазоне 200—900 нм.

Кислотные свойства исследовали методами термопрограммированной десорбции аммиака (ТПДА) и десорбции пиридина как спектрального зонда с

ИК-спектроскопическим контролем («Spectrum One», «Perkin-Elmer») в диапазоне 1250—4000 см<sup>-1</sup>. Таблетки массой 2—9 мг и площадью 0,0064 м<sup>2</sup> прессовали из исследуемых образцов без связующего. Содержание кислотных центров рассчитывали по методике [19]. Для метода ТПДА образец активировали при температуре 500 °С в потоке гелия в течение 30 мин (скорость нагревания 15 °С/мин), охлаждали до температуры 100 °С и насыщали аммиаком в течение 20 мин. Физически сорбированный аммиак удаляли продувкой гелием в течение 30 мин, после чего изучали десорбцию аммиака при нагревании в диапазоне 100—500 °С в токе гелия. Положение пиков максимумов десорбции аммиака определяли хроматографически (ЛХМ-80, детектор по теплопроводности), а общее содержание и скорость выделения аммиака — титрованием раствором HCl с концентрацией 1 ммоль/л с использованием автоматической титровальной бюретки.

Известно, что при использовании одного и того же темплата путем уменьшения содержания трехвалентного элемента в исходной реакционной смеси возможно изменение селективности кристаллизации от более богатой трехвалентным элементом цеолитной структуры ВЕА к более высококремнеземной MTW. Такое изменение обусловлено необходимостью поддержания баланса зарядов темплата и цеолитной решетки, так называемого charge matching [20]. Поскольку введение Ti<sup>4+</sup> не привносит отрицательного заряда в кристаллическую решетку цеолита, при использовании титаносиликатных реак-

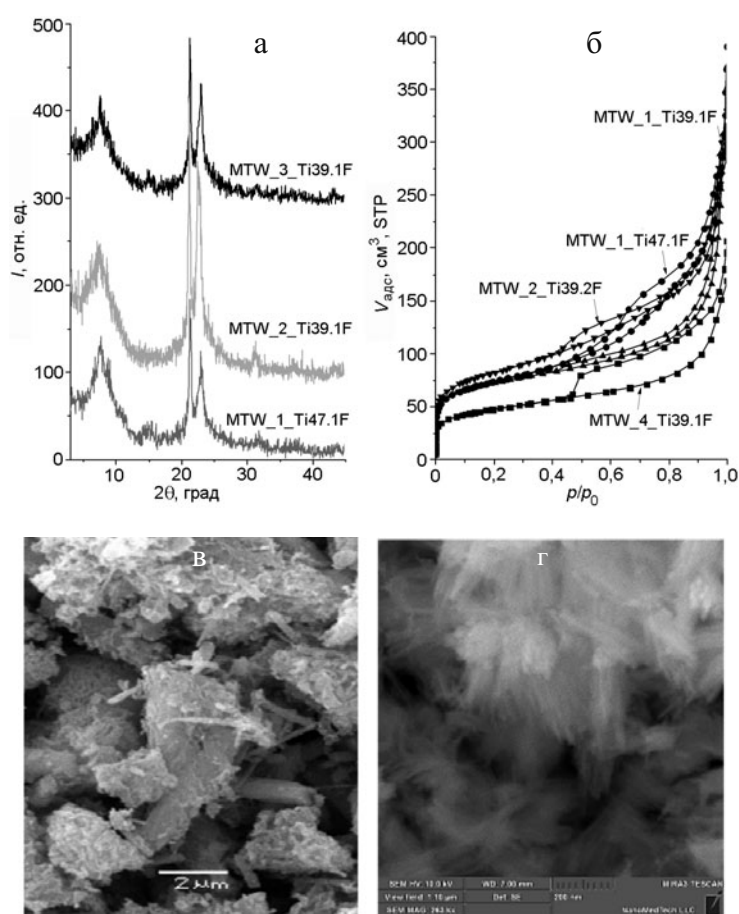


Рис. 2. Дифрактограммы (а), изотермы адсорбции (б), микрофотографии титаносиликатных цеолитов структурного типа MTW (СЭМ), полученных с использованием CHA1 (в) и CHA2 (г).

ционных сред следует ожидать образования цеолитов, которые будут изоструктурными высококремнеземным цеолитам, например MTW или MRE.

Используемые в работе CHA (рис. 1) можно условно разделить на несколько различных типов: по числу атомов четвертичного азота (2, 4 и 6) и по строению мостиковых групп гидрофильной части (для четырехаммонийных CHA — на темплате с гидрофильной частью, которая содержит исключительно алифатические алкильные фрагменты или один (центральный) фрагмент заменен на фениленовый мостик). Все использованные темплате характеризуются наличием гидрофобной части, содержащей 2 алкильных хвоста длиной в 16 атомов углерода.

Для всех использованных темплате получены титаносиликатные цеолиты структурного типа MTW, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 2, а): на дифрактограммах всех синтезированных материалов присутствуют харак-

терные для MTW рефлексии при  $2\theta = 7,8^\circ$ ;  $20,9^\circ$  и  $22,7^\circ$  [21].

По результатам предварительных исследований выбранный диапазон концентраций РС является оптимальным для получения единственной цеолитной фазы с топологией MTW. При отклонении условий синтеза от оптимальных возможна как неполная кристаллизация образцов, так и образование плотных нецеолитных фаз (кварц, тридимит).

Типичные изотермы адсорбции полученных цеолитов представлены на рис. 2, б. Анализ изотерм адсорбции методами t-plot и  $\alpha_s$ , а также построение распределения микропор по размерам свидетельствуют как о наличии в структуре образцов микропор диаметром 0,7—0,8 нм (что хорошо соотносится с данными адсорбции для микропористых аналогов [21]), так и о высокой удельной доле мезопор (табл. 1). Анализ распределения мезопор по размерам по методу ВЖН свидетельствует о наличии в их структуре мезопор диаметром до 50 нм. Наличие в материале одновременно микропор и мезопор может

Таблица 2

## Кислотные свойства титаносиликатных цеолитов структурного типа MTW

Образец цеолита	Состав РС				Концентрация пиридина, адсорбированного на кислотных центрах Льюиса, мкмоль/г			
	Si/Ti	Si/Na	EtOH/Si	Si/F	150 °С	200 °С	250 °С	300 °С
MTW_1_Ti47.1	47	3,9	8	—	14	10	9	1
MTW_1_Ti47.1F	47	3,9	4	3,4	25	21	16	16
MTW_2_Ti39.1F	39	4,1	4	3,4	13	13	9	3
MTW_3_Ti39.1F	39	4,1	4	4	19	14	14	10
MTW_3_Ti79.1F	79	4,2	4	4	10	9	3	2
MTW_4_Ti39.1F	39	3,5	4	3,4	3	3	3	1

свидетельствовать в пользу иерархичности таких материалов [5]. Использование СНА с четырьмя четвертичными атомами азота приводит к образованию титаносиликатных цеолитов структурного типа MTW с наиболее высокими показателями как пористости, так и кислотности (табл. 1 и 2). Титаносодержащие цеолиты, полученные с использованием Gemini-ПАВ с 2 атомами азота (СНА4), имеют, вероятно, бутылкообразные поры, о чем свидетельствует петля гистерезиса на изотерме адсорбции (рис. 2, б). Такие образцы характеризуются наиболее низкими значениями как площади внешней поверхности ( $99 \text{ м}^2/\text{г}$ ), так и объема мезопор ( $0,21 \text{ см}^3/\text{г}$ ) (табл. 1). Такой результат, вероятно, можно объяснить довольно низкой растворимостью СНА4 в реакционной смеси и наиболее слабо выраженным структуронаправляющим действием в сравнении с более растворимыми в воде Gemini-ПАВ, содержащими от 4 до 6 аммонийных групп.

Использование СНА1 и СНА3 приводит к образованию цеолитных наночастиц, агломерированных в виде губок (рис. 2, в), тогда как использование СНА2 — игольчатых нанокристаллов (рис. 2, г). Цеолиты с морфологией наногубок и наноиголок характеризуются соизмеримым объемом мезопор (до  $0,3\text{—}0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ ), однако внешняя поверхность наногубчатых цеолитов меньше (до  $160 \text{ м}^2/\text{г}$  для образца MTW\_1\_Ti47.1F против  $192 \text{ м}^2/\text{г}$  у образца MTW\_2\_Ti39.2F) (табл. 1), что может быть обусловлено образованием более мелких частиц при использовании СНА2. Использование СНА3, содержащего 6 атомов, в сравнении с СНА1 способствует увеличению размера частиц цеолита в наногубке, и, как следствие, образцы, полученные с использованием СНА3, характеризуются значительно меньшей внешней поверхностью в сравнении

с СНА1 (до  $160 \text{ м}^2/\text{г}$  для образца MTW\_1\_Ti47.1F против  $110 \text{ м}^2/\text{г}$  у образца MTW\_3\_Ti39.1F).

Увеличение концентрации натрия в РС (табл. 1) при прочих равных условиях в большинстве случаев способствует уменьшению размеров частиц цеолита. Следствием этого является увеличение площади поверхности, при этом общий объем мезопор уменьшается.

При добавлении в реакционную смесь для синтеза титаносиликатных цеолитов плавиковой кислоты как минерализирующего агента происходит одновременное понижение pH среды и внесение фторид-ионов, которые ингибируют рост кристаллов [22]. Уменьшение скорости роста кристаллов и увеличение скорости зародышеобразования приводят к значительному уменьшению размера кристаллитов и в результате — к образованию материалов с большей удельной поверхностью мезопор, но меньшим объемом пор. При добавлении плавиковой кислоты в реакционную смесь до значения  $\text{Si}/\text{F} = 4$  для СНА2 наблюдаются наибольшие значения внешней поверхности ( $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) цеолита. Увеличение концентрации плавиковой кислоты в РС до  $\text{Si}/\text{F} > 2$  приводит к образованию аморфной фазы, поскольку сопутствующего снижения pH реакционной среды, вероятно, недостаточно для перекристаллизации кремнезема. Кроме того, при введении в РС плавиковой кислоты наблюдали увеличение термической стабильности образцов, вероятно за счет уменьшения их спекаемости. Так, в случае СНА3 для MTW\_3\_Ti39.1, полученного в отсутствие плавиковой кислоты, наблюдается значительное ухудшение пористых характеристик в сравнении с MTW\_3\_Ti39.1F, полученным в присутствии плавиковой кислоты ( $S_{\text{БЭТ}} = 74 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $V_{\Sigma} = 0,14 \text{ см}^3/\text{г}$  для MTW\_3\_Ti39.1 против  $S_{\text{БЭТ}} = 265 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $V_{\Sigma} = 0,45 \text{ см}^3/\text{г}$  для MTW\_3\_Ti39.1F).

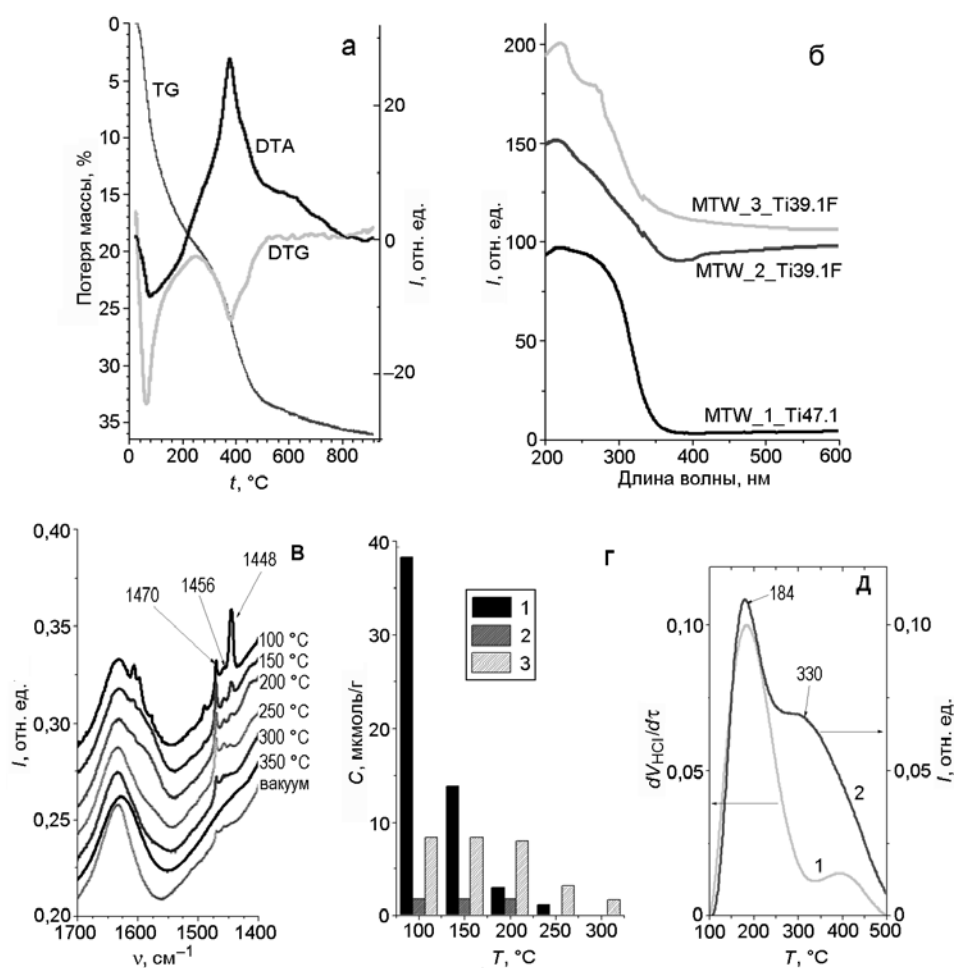


Рис. 3. Дериватограмма (а), УФ-спектры диффузного отражения (б), ИК-спектр пиридина, адсорбированного на кислотных центрах Льюиса (в), зависимость концентрации адсорбированного пиридина от температуры десорбции ( $\varepsilon$ : 1 — гидроксильные группы (полоса поглощения  $1447\text{ см}^{-1}$ ); 2 — кислотные центры Льюиса типа 1 ( $1456\text{ см}^{-1}$ ); 3 — кислотные центры Льюиса типа 2 ( $1470\text{ см}^{-1}$ )) и кривая ТПДА (д: 1 — дифференциальная кривая титрования; 2 — кривая показаний катарометра) для титаносодержащего цеолита MTW\_2\_Ti39.2F.

Увеличение концентрации титана в реакционной смеси приводит к росту как удельной внешней поверхности ( $148\text{ м}^2/\text{г}$  при  $\text{Si}/\text{Ti} = 79$ ,  $192\text{ м}^2/\text{г}$  при  $\text{Si}/\text{Ti} = 39$ ), так и объема мезопор (табл. 1). При этом, поскольку дополнительный заряд в цеолитную структуру не вводится, переход из одной цеолитной структуры (MTW) в другую (BEA) не наблюдается.

Результаты термического анализа (рис. 3, а) титаносиликатных цеолитов структурного типа MTW показали наличие 3 пиков на кривой DTG, отвечающих удалению воды ( $60\text{ °C}$ ) и органического темплата ( $380$  и  $450\text{ °C}$ ). Удаление воды в широком температурном интервале (от  $T_{\text{к}}$  до  $200\text{ °C}$ ) и смещение максимума с типичных для цеолитов  $100\text{—}120$  до  $60\text{ °C}$  свидетельствуют об относительной легкости выделения воды из мезопор и с внешней поверхности материалов [21]. Абсолютное содержание воды около  $20\%$  значительно превышает

типичные для цеолитов со структурой MTW  $12\text{—}13\%$ . Величина потери массы ( $15\%$ ) за счет сгорания органической компоненты также значительно превышает типичное содержание темплата в микропорах массивного MTW и может свидетельствовать о том, что исследованные США локализованы не только в микропорах, но и в мезопорах полученных иерархических цеолитов.

Известно, что УФ-спектроскопия диффузного отражения является одним из наиболее доступных методов получения сведений о координационном окружении гетероэлемента в структуре цеолитов [23, 24]. Согласно принятым в литературе отнесениям полоса, соответствующая переносу заряда от  $\text{O}^{2-}$  лиганда на изолированный ион тетраэдрического титана, находится в диапазоне  $194\text{—}220\text{ нм}$ , а полоса, отвечающая переносу на ион изолированного титана в октаэдрическом окружении, — в диапазоне

250—270 нм. Полосе в 270 нм и более соответствуют титаноксидные фрагменты. Спектры диффузного отражения (рис. 3, б) полученных титаносиликатных цеолитов структурного типа MTW содержат полосы поглощения, характеризующие наличие в структуре как тетра- (полоса поглощения 217 нм), так и октаэдрически координированных атомов титана (полоса поглощения 258 нм). Незначительная интенсивность полосы поглощения 270 нм может быть обусловлена небольшим количеством внекаркасного титана в материале. Поскольку типичное для цеолитов предельное содержание титана не превышает 2,5 %, а, исходя из элементного анализа полученных образцов, содержание титана в полученных нами материалах может достигать 4,1 %, то избыточный титан (1,5—2 %), по-видимому, может образовывать внекаркасные полиоксосоединения.

Для титаносодержащих цеолитов структурного типа MTW на кривой ТПДА (рис. 3, з) характерно наличие двух пиков: десорбции физически сорбированного в порах аммиака (184 °С) и адсорбированного на кислотных центрах Льюиса средней силы (330 °С) (рис. 3, з). Общая концентрация кислотных центров варьируется в широком диапазоне и достигает максимального значения 30 мкмоль/г.

Исследование зависимости десорбции пиридина от температуры десорбции для титаносодержащих цеолитов структурного типа MTW показало наличие двух типов кислотных центров Льюиса (полосы поглощения 1456 и 1470 см<sup>-1</sup>) [22] (рис. 3, в и з). Концентрация кислотных центров Льюиса в титаносодержащих цеолитах, полученных с СНА1—СНА3 с 4 или 6 атомами азота, близки и несколько выше, чем в цеолите, полученном с СНА4, который содержит 2 атома азота (табл. 2). Этот факт можно объяснить, вероятно, тем, что двухаммонийный темплат способствует вхождению меньшего количества атомов титана в кристаллическую решетку цеолитных материалов вследствие относительно низкого заряда на единицу длины молекулы и, как результат, образуется меньшее количество дефектов. Вероятно, вследствие большего заряда на единицу молекулы в СНА количество титана, встроенного в решетку цеолита, может увеличиваться, что сопровождается ростом числа дефектов и соотношения тетра/октакоординированных атомов титана. Введение в реакционную смесь плавиковой кислоты позволяет увеличить количество атомов титана, которое вводится в цеолитную решетку. Как следствие, концентрация кислотных центров Льюиса в таких материалах повышается с 13 мкмоль/г (MTW\_1\_Ti47.1) до 25 мкмоль/г (MTW\_1\_Ti47.1F) (табл. 2) [22].

Таким образом, оптимизирован метод получения титаносодержащих цеолитов структурного типа MTW с иерархической пористостью с внешней удельной поверхностью до 200 м<sup>2</sup>/г и объемом мезопор до 0,3 см<sup>3</sup>/г, содержащих 2 типа кислотных центров Льюиса средней силы с общей концентрацией до 30 мкмоль/г. Показано, что добавление плавиковой кислоты в реакционную смесь при синтезе таких материалов способствует увеличению их термической стабильности (вероятно, за счет уменьшения спекания) и, как следствие, приводит к повышению их адсорбционных характеристик (объем пор, удельная поверхность). Отмечено, что органические СНА, содержащие 2 аммонийные группировки и 2 гидрофобных хвоста, проявляют менее выраженное структуронаправляющее действие в сравнении с СНА, которые содержат больше аммонийных группировок, вероятно из-за их существенно меньшей растворимости в водно-щелочной смеси. Использование СНА, содержащих фениленовые фрагменты, позволяет получать титаносиликатные цеолиты с меньшим размером частиц, характеризующихся большей удельной внешней поверхностью и меньшими значениями объема мезопор в сравнении с СНА, содержащими только алкильные мостиковые группы.

#### Литература

1. Choi M., Na K., Kim J. et al. // Nature. — 2009. — **461**. — P. 246-9.
2. Přeč J., Eliášová P., Aldhayan D., Kubů M. // Catal. Today. — 2015. — **243**. — P. 134—140.
3. Wang J., Xu L., Zhang K. et al. // J. Catal. — 2012. — **288**. — P. 16—23.
4. Wang Y., Wang G., Yang M. et al. // J. Colloid and Interface Sci. — 2011. — **353**. — P. 519—523.
5. Reichinger M., Schmidt W., Berg M.W.E.v.d. et al. // J. Catal. — 2010. — **269**. — P. 367—375.
6. Serrano D., Sanz R., Pizarro P., Moreno I. // Chem. Commun (Camb). — 2009. — P. 1407-9.
7. Bhaumik A., Kumar P., Kumar R. // Catal. Lett. — 1996. — **40**. — P. 47—50.
8. Sengupta A., Kamble P. D., Basu J. K., Sengupta S. // Ind. and Eng. Chem. Res. — 2012. — **51**. — P. 147—157.
9. Wu P., Komatsu T., Yashima T. // J. Phys. Chem. B. — 1998. — **102**. — P. 9297—9303.
10. van der Waal J., Tan K., van Bekkum H. // Catal. Lett. — 1996. — **41**. — P. 63—67.
11. Přeč J., Kubů M., Čejka J. // Catal. Today. — 2014. — **227**. — P. 80—86.
12. Na K., Jo C., Kim J. et al. // ACS Catal. — 2011. — **1**. — P. 901—907.
13. Jin C., Li G., Wang X. et al. // Chem. Mater. — 2007. — **19**. — P. 1664—1670.
14. Xu H., Fu L., Jiang J.-G. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2014. — **189**. — P. 41—48.

15. Serrano D. P., Sanz R., Pizarro P., Moreno I. // Appl. Catal. A. — 2012. — **435/436**. — P. 32—42.
16. Wang X., Li G., Wang W. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2011. — **142**. — P. 494—502.
17. Cheneviere Y., Chieux F., Caps V., Tuel A. // J. Catal. — 2010. — **269**. — P. 161—168.
18. Kore R., Sridharkrishna R., Srivastava R. // RSC Adv. — 2013. — **3**. — P. 1317—1322.
19. Emeis C. A. // J. Catal. — 1993. — **141**. — P. 347—354.
20. Marqués B., Leiva S., Cantín A. et al. // Stud. Surface Sci. and Catal. — 2008. — **174**, Pt. A. — P. 249—252.
21. Tuel A. // Zeolites. — 1995. — **15**. — P. 236—242.
22. Borade R. B., Clearfield A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1995. — **91**. — P. 539—547.
23. Zhang W., Fröba M., Wang J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1996. — **118**. — P. 9164—9171.
24. On D. T., Kaliaguine S., Bonnevot L. // J. Catal. — 1995. — **157**. — P. 235—243.

Поступила в редакцію 13 июля 2015 г.

## Вплив будови темплату та умов синтезу на структурно-сорбційні та кислотні властивості титаносилікатних цеолітів типу MTW з ієрархічною пористістю

М. М. Курмач<sup>1</sup>, П. С. Яремов<sup>1</sup>, В. В. Цырина<sup>1</sup>, Н. О. Скорик<sup>2,3</sup>, О. В. Швець<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: alexshvets@ukr.net

<sup>2</sup> ТОВ «НаноМедТех»  
вул. Антоновича, 68, Київ 03150, Україна

<sup>3</sup> Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
бульвар Академіка Вернадського, 36, Київ 03680, Україна

*Показано, що будова поліамонійних ПАР, використаних як структуроспрямовуючі агенти, та склад реакційної суміші визначають тип та морфологію титаносилікатних цеолітів з ієрархічною пористістю. Одержані цеолітні матеріали структурного типу MTW в залежності від будови темплату мають різну морфологію наноголок або частинок, що агреговані у наногубки із зовнішньою поверхнею до 200 м<sup>2</sup>/г та об'ємом мезопор до 0,4 см<sup>3</sup>/г, і характеризуються наявністю 2 типів кислотних центрів Льюїса середньої сили з загальною концентрацією до 30 мкмоль/г.*

**Ключові слова:** ієрархічні цеоліти, Gemini-ПАР, титаносилікати, наноголки, наночастинки

## Influence of Template Structure and Synthesis Conditions on Adsorption and Acidic Properties of Hierarchical Titanosilicate Zeolites of MTW Topology

М. М. Kurmach<sup>1</sup>, P. S. Yaremov<sup>1</sup>, V. V. Tsyryna<sup>1</sup>, M. O. Skoryk<sup>2,3</sup>, O. V. Shvets<sup>1</sup>

<sup>1</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: alexshvets@ukr.net

<sup>2</sup> «NanoMedTech»  
Vul. Antonovycha, 68, Kyiv 03150, Ukraine

<sup>3</sup> G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine  
Bulvar Akademika Vernadskoho, 36, Kyiv 03680, Ukraine

*It was shown that structure of polyammonium surfactants used as structure-directing agent (SDA) and reaction mixture composition determine the topology and morphology of titanosilicate hierarchical zeolites. Nanoneedles or nanoparticles of zeolites aggregated in nanosponges depending on SDA structure characterized by external surface up to 200 m<sup>2</sup>/g and mesopore volume up to 0.4 cm<sup>3</sup>/g. All studied titanosilicate materials are characterized by the presence of 2 types of Lewis acid centres of average power with overall concentration up to 30 μmol/g.*

**Key words:** hierarchical zeolites, Gemini-surfactants, titanosilicates, nanoneedles, nanoparticles.